

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 091 011
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 83102878.2

(22) Anmeldetag: 23.03.83

(51) Int. Cl.³: **C 07 C 45/71**
C 07 C 47/575, C 07 C 49/84
C 07 C 51/347, C 07 C 65/21

(30) Priorität: 01.04.82 US 364325

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.10.83 Patentblatt 83/41

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE FR IT

(71) Anmelder: Deutsche ITT Industries GmbH
Hans-Bunte-Strasse 19 Postfach 840
D-7800 Freiburg(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
DE

(71) Anmelder: ITT INDUSTRIES INC.
320 Park Avenue
New York, NY 10022(US)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
FR IT

(72) Erfinder: Nelson, Randall Bruce
P.O. Box 393
Shelton Washington 98584(US)

(74) Vertreter: Stutzer, Gerhard, Dr.
Deutsche ITT Industries GmbH Patent- und
Lizenzabteilung Hans-Bunte-Strasse 19 Postfach 840
D-7800 Freiburg(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von Phenyläthern.

(57) Das Verfahren zur Herstellung von Phenyläthern besteht in der Reaktion einer entsprechenden hydroxylgruppenhaltigen Verbindung mit einem Alkylierungsmittel ohne Zusatz eines Lösungsmittels bei einer Temperatur, die mindestens dem Schmelzpunkt der hydroxylhaltigen Verbindung entspricht.

EP 0 091 011 A2

Verfahren zur Herstellung von Phenyläthern

Die Priorität der Anmeldung Nr. 364 325 vom 01. April 1982 in den Vereinigten Staaten von Amerika wird beansprucht. Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Phenyläthern aus den entsprechenden hydroxylgruppen-
5 haltigen Verbindungen.

Es ist hinlänglich bekannt, daß Phenole, insbesondere von Lignin abgeleitete Phenole, unter Verwendung von Alkylsulfaten, Alkylhalogeniden oder Alkylsulfonaten sowohl in
10 protischen wie aprotischen Lösungsmitteln alkyliert werden können. Ein typisches Beispiel einer derartigen Reaktion ist in "Organic Syntheses", Coll. Vol.II, Seite 619, 1943 beschrieben. Darin wird Veratrumaldehyd aus Vanillin, einer aus Lignin stammenden Verbindung, hergestellt. Das bekannte
15 Verfahren bringt die Herstellung von Zwischenstufen aus Natriumsalz oder Phenolat mit einem Alkalihydroxid und Wasser als Lösungsmittel mit sich, woran sich dann die Alkylierungsreaktion des Phenolats mit Methylsulfat zum Phenyläther anschließt. Dieses Verfahren ist dem
20 in der chemischen Industrie zur Herstellung von Veratrumaldehyd aus Vanillin benutzten ähnlich.

Das bekannte Verfahren ist jedoch teuer und bringt Nachteile mit sich. Das verwendete Alkylierungsmittel muß z.B. ein
25 sehr reaktives Alkylhalogenid oder -sulfat sein. Einige der Alkylierungsmittel erleiden häufig in dem Lösungsmittel eine Hydrolyse und es sind somit Überschüssmengen von ihnen erforderlich. Alkylierungsmittel wie z.B. Dimethylsulfat oder

R.B.Nelson-3

R 96 EP

Methylchlorid sind äußerst toxisch und erfordern besondere Vorsicht bei ihrer Handhabung.

Ein weiterer Nachteil des bekannten Verfahrens liegt in der
5 Herstellung und Anwendung von Natrium - oder Kalium-phenolat
als Zwischenstufe. Die Herstellung und Reaktion dieser
Salze erfordert die Anwendung von Lösungsmitteln. Wasser
ist billig, seine Verwendung als Lösungsmittel führt jedoch
häufig zu parallel laufenden Hydrolysereaktionen, die un-
10 vollständige Alkylierungsprodukte ergeben. Vom wirt-
schaftlichen Standpunkt gesehen verringert die Verwendung
eines Lösungsmittels die Menge an Reagenz, entweder Phenol
oder Alkylierungsmittel, das in den Reaktor eingegeben wird.
Somit leidet der Durchsatz der Reaktion daran, daß erhöhte
15 Arbeitsstunden pro kg Ausbeute erforderlich sind.

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung, den Durch-
satz einer Alkylierungsreaktion bei phenolischen Verbin-
dungen zu erhöhen, die Qualität des Endproduktes zu ver-
20 bessern und die Notwendigkeit zur Anwendung von gefähr-
lichen chemischen Reagenzien zu vermeiden.

Eine weitere Aufgabe liegt darin, ein Alkylierungsver-
fahren für phenolische Verbindungen anzugeben, das die
25 Verwendung eines Lösungsmittels sowie die Herstellung von
Zwischenprodukten in Form von Alkaliphenolaten überflüssig
macht. Die Lösung besteht in einem Verfahren zur Herstellung
von Phenyläthern, bei dem die Reaktionsmischung
aus einer phenolischen Verbindung und einem Alkylierungs-
30 mittel, einem Alkylester oder Alkylhalogenid, besteht und
die Mischung in Abwesenheit eines Lösungsmittels bei einer
Temperatur zur Reaktion gebracht wird, die mindestens dem
Schmelzpunkt des Phenols entspricht, bis ein
Phenyläther hergestellt ist. Das vorliegende Verfahren ist

R.B.Nelson-3

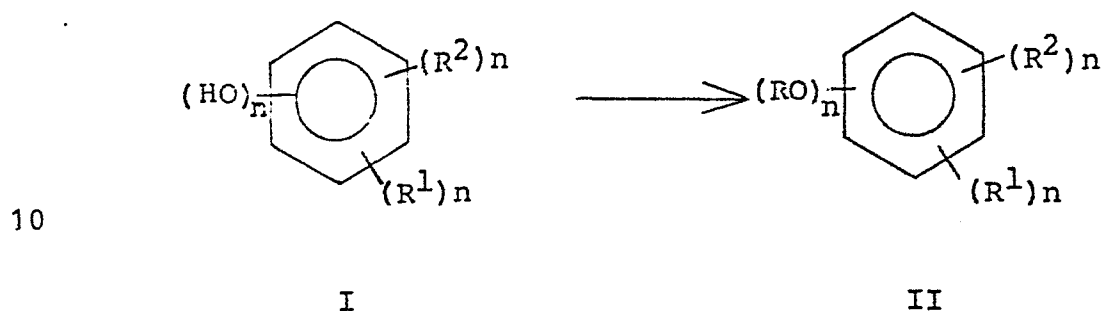
R 96 EP

- eine Verbesserung gegenüber den bekannten Verfahren, bei denen die phenolische Komponente mit Alkalihydroxid zur Reaktion gebracht wird und das resultierende Phenolat mit einem Alkylierungsmittel reagieren gelassen wird. Das
- 5 vorliegende Verfahren ist eine Schmelzphasenreaktion. Die Alkylierung des Phenols wird beim oder oberhalb dessen Schmelzpunkt durchgeführt, wodurch die Notwendigkeit der Herstellung von Alkaliphenolaten und damit die Verwendung eines Lösungsmittels vermieden wird.
- 10 Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist die Verwendung einer geringen Menge eines basischen Katalysators wünschenswert. Die Reaktion läuft zwar ohne einem solchen auch ab, jedoch mit einer sehr verringerten Reaktions-
- 15 geschwindigkeit. Man kann jede beliebige, Säuren neutralisierende Base benutzen wie z.B. Alkali oder Erdalkalihydroxide, Amine, Amoniak oder Trinatriumphosphat. Die Alkylierungsreaktion erfordert jedoch weder einen hohen Überschuß noch eine hohe Basizität der verwendeten Base. Man kann einen
- 20 stark alkalischen Katalysator verwenden, es ist dann weniger als ein Moläquivalent desselben erforderlich. Vorzugsweise verwendet man schwach alkalische Katalysatoren wie z.B. Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Calziumkarbonat. Die für die Reaktion unter Normaldruck erforderliche Menge an
- 25 Karbonat liegt zwischen 0 und 10 Mol%, bezogen auf die Gesamtmolzahl der umzusetzenden phenolischen Verbindung, obgleich größere Mengen nicht nachträglich sind. Mengen in der Größenordnung von 0,1 Mol% sind häufig angebracht. Da kein Lösungsmittel vorhanden ist, kann das Alkylierungs-
- 30 mittel nicht von einem anderen Reagenz aufgebraucht werden und hydrolytische Nebenreaktionen werden vermieden. Dies führt zu einer merklich verbesserten Qualität des Endproduktes.

R.B.Nelson-3

R 96 EP

Die phenolische Ausgangsverbindung ist üblicherweise ein vom Lignin abgeleitetes mono- oder polyzyklisches Phenol. Eine allgemeine Gleichung für die Reaktion ist nachstehend aufgeführt. Sie zeigt die Umwandlung des Phenols
 5 in den entsprechenden Äther:



In den Formeln können R1 und R2 gleich oder unterschiedlich und Reste sein wie H, OH, Alkyl, Alkenyl, Cykloalkyl, Alkoxy, Aryl, Halogen und Karbonyl wie in Aldehyden, Ketonen,
 15 Estern, Amiden und Säuren, dabei ist mindestens eines der Reste R1 und R2 vorzugsweise ein -COR³ wobei R³ Wasserstoff, ein Alkyl-, Cykloalkyl- oder Arylrest ist. Der Rest R enthält ein bis vier C-Atome als Alkylgruppe. Der Index n stellt
 20 eine Zahl zwischen eins und vier dar. Ist R1 oder R2 ein Arylrest, so kann dieser an ein einzelnes C-Atom des Phenolkerns gebunden sein, (um z.B. Biphenyl zu bilden) oder er kann zwei C-Atome mit einem anderen Kern unter Ausbildung eines polyzyklischen Phenols (z.B. eine Naphtalinverbindung)
 25 gemeinsam haben. Die Anordnung der Reste bezüglich der OH-Gruppe und zueinander kann zwischen Ortho-, Meta- oder Para-stellung variieren.

Beim alkylierten Endprodukt ist die OH-Gruppe oder sind die
 30 OH-Gruppen mit der Alkylhälfte des Alkylierungsmittels unter Ausbildung des entsprechenden Äthers der Ausgangssubstanz alkyliert.

R.B.Nelson-3

R 96 EP

Beispiele für phenolische Verbindungen, die unter die Formel I fallen, sind solche einwertige Phenole wie Phenol selbst und o, m und p-Cresol, phenolische Aldehyde wie Protocatechualdehyd, Vanillin, Synringaldehyd, p-Hydroxy-
5 Benzaldehyd, 5-Formylvanillin und Salicylaldehyd, phenolische Ketone wie p-Hydroxyacetophenon, Acetovanillon, Acetosyringon, Acetamidophenol und Guajacol; und phenolische Säuren wie Vanillinsäure, Syringasäure und p-Hydroxybenzoesäure. Die bevorzugten phenolischen
10 Komponenten sind solche mit mindestens einer Carbonylfunktion.

Das Alkylierungsmittel kann im wesentlichen jede Verbindung sein, die als Lieferant einer Alkylgruppe mit ein bis vier
15 C-Atomen dienen kann. Es kann sowohl ein Gas wie eine Flüssigkeit sein. Im allgemeinen sind die Alkylierungsmittel Alkylsulfonate wie Methyl- und Äthyl-p-Toluolsulfonate und Methyl- und Äthylbenzolsulfonate; Trialkylphosphate wie Trimethyl- und Triäthyl-Phosphate; und Dialkyl-
20 sulfite wie Dimethyl- und Diäthylsulfit. Die Verwendung von Dialkylsulfiten als Alkylierungsmittel in dem vorliegenden Verfahren ist ebenso neu wie die Verwendung von Trialkylphosphaten. Andere Alkylierungsmittel sind Alkylsulfate wie Dimethylsulfat, Diisopropylsulfat und Diäthyl-
25 sulfat; Alkylhalogenide wie Methylchlorid, Methylbromid, Methyljodid, Äthylchlorid, Äthylbromid, Äthyljodid und ähnliche Propyl- und Butyl-Halogenide.

Beim erfindungsgemäßen Verfahren ist es gewöhnlich vorteil-
30 haft, ein Alkylierungsmittel zu wählen, dessen Siedepunkt einige Grade höher liegt als der Schmelzpunkt des zu alkylierenden Phenols, um während der Reaktion auftretende Druckstöße zu steuern. Aus diesem Grund sind Trialkylphosphate besonders vorteilhaft, da ihre Siedepunkte im allgemeinen

R.B.Nelson-3

R 96 EP

höher als die Schmelzpunkte der phenolischen Verbindungen liegt.

Das Verfahren nach der Erfindung eignet sich besonders zur Herstellung von methylierten und äthylierten, von Lignin
5 abstammenden phenolischen Verbindungen, die bislang technisch unter Verwendung der sehr gefährlichen Diäthyl- und Dimethylsulfate oder Methyl- und Äthylhalogeniden hergestellt wurden. Das vorliegende Verfahren erlaubt die Verwendung von Chemikalien, die bislang nicht als be-
10 sonders wirkungsvolle Alkylierungsmittel für Phenole angesehen wurden, wie z.B. Trimethyl-Phosphat und Triäthyl-Phosphat, und die eine bislang in der chemischen Industrie nicht erreichbares Maß an Sicherheit bieten. Das Alkylierungsmittel braucht nicht im Überschuß zugefügt werden, ein
15 geringer molarer Überschuß ist doch vorzuziehen.

In einem bevorzugten Ausführungsbeispiel des Verfahrens nach der Erfindung wird ein vom Lignin abgeleitetes Phenol aufgeschmolzen und mit Alkalikarbonat und einem Alkylierungsmittel in Kontakt gebracht. Letzters liefert die zur Bildung
20 des alkylierten Endproduktes, einem Phenyläther, erforderlichen Alkylreste. Die phenolische Verbindung wird in einer Inertgasatmosphäre unter Zusatz einer kleinen Menge von Alkalikarbonat aufgeschmolzen. Wahlweise wird das Karbonat
25 vor Beginn des Schmelzvorganges zugefügt. Das Alkylierungsmittel wird laufend zugegeben, d.h. fortschreitend mit dem Fortgang der Reaktion, so daß die Reaktionstemperatur nahe der Anfangstemperatur bleibt, das bedeutet ca. 5 bis 10°C über dem Schmelzpunkt des Phenols, bis ein geringer
30 stöchiometrischer Überschuß von Alkylierungsmittel zugefügt ist (die bevorzugte Menge liegt üblicherweise bei ca. 1,2 Moläquivalente von Alkylierungsmittel bezogen auf Phenol). Nach der Zugabe des Alkylierungsmittels wird die Temperatur eine bestimmte Zeit (mehrere Stunden) zur

R.B.Nelson-3

R 96 EP

- Sicherstellung einer vollständigen Reaktion konstant gehalten und dann die Mischung auf einen niederen Wert (z.B. 50°C) abgekühlt und in Wasser eingetragen. Die Gesamtreaktionszeit beträgt normalerweise 1 bis 10 Stunden.
- 5 Das fertige Produkt kann entweder direkt abgetrennt, oder, falls es ein Öl ist, mit einem geeigneten organischen Lösungsmittel extrahiert und in bekannter Weise rückgewonnen werden. Wahlweise kann das Öl auch von der Reaktionsmischung abgetrennt und nach einer der herkömmlichen Standardmethoden wie z.B. fraktionierte Destillation gereinigt werden. Für viele Zwecke ist jedoch das Rohprodukt hinreichend rein (oftmals 95%), so daß es direkt in dem beabsichtigten Produkt verwendet werden kann.
- 10
- 15 Die nachfolgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung. Falls nicht anders angegeben, beziehen sich alle Angaben von Teilen und Prozentsen auf das Gewicht.
- Beispiel 1
- 20 In einer Dreihalsflasche (100ml), versehen mit einem mechanischen Rührer und Rückflußkühler, wurden 5g (0,03mol) Vanillin und 5,0g (0,036mol) wasserfreies Kaliumkarbonat unter Stickstoff auf 85°C erhitzt. Die Mischung war eine klare, bernsteinfarbene Schmelze von Vanillin mit suspendiertem Kaliumkarbonat. Dieser Mischung wurden 5,0ml (0,043mol) Trimethylphosphat innerhalb von 5 Minuten zugefügt, wobei die Reaktionstemperatur unter 125°C gehalten wurde. Die Mischung wurde dann 1 Stunde lang bei 80°C gehalten und dann auf 40°C abgekühlt. Das Reaktionsgemisch wurde in 20ml Wasser eingegossen und zweimal mit 20ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden über wasserfreiem Kaliumkarbonat getrocknet, abfiltriert und eingedampft. Es resultierte 5,4g (99%) Veratrumaldehyd als helles Öl.
- 25
- 30

R.B.Nelson-3

R 96 EP

Beispiel 2

In einem Gerät wie in Beispiel 1 wurden 15,0g (0,09mol) Vanillin und 10,0g (0,072mol) wasserfreies Kaliumkarbonat unter Stickstoff auf 90°C erhitzt. Der klaren Aufschlemmung wurden innerhalb 10 Minuten 13,5ml (0,112mol) Trimethylphosphat zugefügt, wobei die Temperatur unter 110°C gehalten wurde. Der Ansatz wurde unter Rühren drei Stunden auf 65 bis 75°C erhitzt, dann auf 35°C abgekühlt und mit 80ml Wasser zur Abscheidung eines Öles abgeschreckt. Unter Rühren schied sich ein leichtes Pulver ab, das abfiltriert, mit drei mal 100ml Wasser gewaschen und getrocknet 13,3g (81%) Veratrumaldehyd ergab.

Beispiel 3

In einem Gerät wie in einer Vorrichtung nach Beispiel 1 wurden 10,0g (0,045mol) Syringaldehyd und 5,0g (0,036mol) Kaliumkarbonat auf 100°C erhitzt und 8ml (0,094mol) Dimethylsulfit innerhalb von 5 Minuten zugefügt. Die pasteuse Mischung wurde 3 Stunden lang auf 100°C erhitzt, dann auf 25°C abgekühlt und mit 50ml Wasser abgeschreckt. Das Reaktionsgemisch wurde mit 100ml Methylenchlorid extrahiert, die Extrakte mit Wasser gewaschen und in Vakuum eingedampft. Es resultierte 4,2g (54% bezogen auf rückgewonnenen Aldehyd) von 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd.

Beispiel 4

In einer Vorrichtung nach Beispiel 1 wurden 15,2g (0,083mol) Syringaldehyd und 15,0g (0,11mol) Kaliumkarbonat unter Stickstoff auf 105°C erhitzt und 15ml (0,12mol) Trimethylphosphat innerhalb 10 Minuten zugefügt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden lang auf ca. 80°C gehalten, dann auf 45°C abgekühlt und mit 50ml Wasser abgeschreckt. Die ausgefallenen gelbbraunen Feststoffteilchen wurden gesammelt, mit drei mal 50ml Wasser gewaschen und getrocknet. Es

R.B. Nelson-3

R 96 EP

resultierte 15,0g (92%) 3,4,5-Trimethoxybenzaldehyd.

Beispiel 5

In einem 100ml Dreihalskolben, mit Rührer und Rückflußkühler
5 versehen, wurden 10,0g (0,066mol) p-Acetamidophenol,
2,0g (0,014mol) Kaliumkarbonat und 20ml (0,17mol) Trimethyl-
phosphat eingebracht. Die Mischung wurde 3 Stunden lang auf
90°C erhitzt und anschließend über Nacht stehen gelassen,
ehe sie mit 50ml Wasser abgeschreckt wurde. Extraktion mit
10 Methylenchlorid und Entfernung des restlichen Ausgangs-
materials durch Auswaschen mit 6%iger Natriumhydroxid-
lösung ergab nach Eindampfen im Vakuum 6,5g (60%)
p-Acetamidoanisol.

15 Beispiel 6

In einer Vorrichtung wie oben wurden 5,0ml (0,047mol)
Salicylaldehyd, 2,0g (0,014mol) Kaliumkarbonat und
10,0ml (0,085mol) Trimethylphosphat vorgelegt. Das Reaktions-
gemisch wurde 2 Stunden lang auf 185°C erhitzt, dann auf
20 50°C abgekühlt und mit 20ml Wasser abgeschreckt. Nach zwei
Stunden wurde das Reaktionsgemisch mit 50ml Methylen-
chlorid ausgezogen, die Extrakte mit verdünnter Lauge und
dann mit Wasser gewaschen. Nach Trocknen über wasserfreiem
Kaliumkarbonat und Filtern resultierte nach dem Eindampfen
25 im Vakuum 3,6g (53%) o-Methoxybenzaldehyd.

Beispiel 7

In einem 100ml Dreihalskolben, versehen mit Rückfluß-
kühler und Rührer, wurden 2,0g (0,012mol) Vanillinsäure,
30 2,0g (0,0072mol) Kaliumkarbonat und 10ml (0,0085mol) Tri-
methylphosphat vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde
5 Stunden lang auf 70°C erhitzt, dann abgekühlt und mit
25ml Wasser abgeschreckt. Die organische Phase wurde in
50ml Methylenchlorid aufgenommen und dann zur Entfernung

R.B.Nelson-3

R 96 EP

des partiell alkylierten Ausgangsmaterials mit verdünnter Natriumhydroxidlösung gewaschen. Nach erneutem Waschen mit Wasser wurde mit über wasserfreiem Kaliumkarbonat getrocknet, dieses dann abfiltriert und das Methylenchlorid im Vakuum abgedampft. Es resultierten 1,8g (77%) Veratrumssäuremethylester.

Beispiel 8

In einer Vorrichtung wie oben wurden 10ml (0,12mol) Dimethylsulfit, 2,0g (0,014mol) Kaliumkarbonat und 5,0g (0,033mol) p-Acetamidophenol vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde 6 Stunden auf 70°C erhitzt, dann mit 50ml heißem Wasser versetzt. Die Lösung wurde mit verdünnter Lauge alkalisch gemacht und die organischen Bestandteile mit Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden im Vakuum eingedampft und ergaben 2,0g (73%) p-Acetamidoanisol (bezogen auf rückgewonnenes Ausgangsmaterial).

20 Beispiel 9

In einer Vorrichtung wie oben 1,0g (0,0072mol) Protocatechualdehyd, 1,0g (0,007mol) Kaliumkarbonat und 4,0ml (0,047mol) Dimethylsulfit vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde 4 Stunden erhitzt und dann mit 25ml heißem Wasser versetzt. Die organischen Bestandteile wurden mit Methylenchlorid ausgezogen und die Auszüge mit 15ml 12%iger Laugenlösung und anschließend mit 25ml Wasser gewaschen. Nach dem Eindampfen im Vakuum resultierten 0,5g (72%) roher Veratrumaldehyd.

30

Beispiel 10

In einem 100ml Dreihalskolben, versehen mit Rückflußkühler und Rührer, wurden 1,0g (0,06mol) Vanillinsäure, 1,0g (0,07mol) Kaliumkarbonat und 4,0ml (0,047mol) Dimethyl-

R.B.Nelson-3

R 96 EP

sulfit vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wurde 3 Stunden auf 70°C erhitzt und dann mit 15ml heißem Wasser versetzt. Die organischen Anteile wurden in 25ml Methylenchlorid aufgenommen, die nichtwässrige Phase mit 15ml 12%iger Lauge
5 und anschließend mit Wasser gewaschen. Die Auszüge wurden über wasserfreiem Kaliumkarbonat getrocknet, filtriert und im Vakuum eingedampft. Es resultierten 8,0g (68%) Ver-
trumsäuremethylester.

10 Beispiel 11

In einer Vorrichtung wie oben wurden 2,0g (0,014mol) p-Hydroxibenzosäure 1,0g (0,007mol) Kaliumkarbonat und 5,0ml (0,059mol) Dimethylsulfit vorgelegt. Das Reaktions-
gemisch wurde 4 Stunden auf 100°C erhitzt und dann mit
15 15ml Wasser versetzt. Die organischen Anteile wurden in Methylenchlorid aufgenommen und aufeinanderfolgend mit 10%iger Lafge und Wasser gewaschen. Die Auszüge wurden im Vakuum eingedampft., es resultierte 1,28g (55%) Para-Methoxy-
benzosäuremethylester.

20

Es hat sich also gezeigt, daß man einen Alkylierungs-
prozeß erhält, der aufgrund der Durchführung der Reaktion in der Schmelze, es erlaubt, daß der Reaktionsgefäßdurchsatz lediglich durch das Volumen der eingesetzten Reaktions-
25 bestandteile begrenzt wird, da kein Verbindungs- oder Lösungsmittel erforderlich ist. Das Fehlen eines Lösungs-
mittels bedeutet, daß seine Erstehungs-. Rückgewinnungs- und Reinigungskosten vermieden werden. Darüberhinaus ist die Reaktionsfähigkeit der phenolischen Bestandteile in der
30 Schmelzphase, und insbesondere der phenolischen Carbonylverbindungen, derart, daß schwächere Basen und schwächere Alkylierungsmittel große Reaktivität zeigen und auf diese Weise ein größerer Überschuß von Alkylierungsmittel vermieden werden kann.

R.B.Nelson-3

R 96 EP

Dr.Rl/bk

10. März 1983

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Phenyläthers,
dadurch gekennzeichnet, daß ein Reaktionsgemisch aus
einer phenolischen Verbindung und einem Alkylierungs-
mittel erzeugt wird, wobei das Alkylierungsmittel ein
5 Alkylester oder ein Alkylhalogenid ist, und daß das
Reaktionsgemisch in Abwesenheit eines Lösungsmittels
bei einer Temperatur zur Reaktion gebracht wird, die
mindestens dem Schmelzpunkt der phenolischen Verbin-
dung entspricht.
- 10 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß
die Reaktion in Anwesenheit eines basischen Katalysators
wie Natrium-, Kalium-, Magnesium- oder Kalziumkarbonat
stattfindet.
- 15 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet,
daß die phenolische Verbindung eine Karbonylgruppe
enthält.
- 20 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß
die phenolische Verbindung ein monozyklischer Phenyl-
aldehyd wie Vanillin, Syringaldehyd, Salicylaldehyd
oder Protocatechualdehyd ist.
- 25 5. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß
die phenolische Verbindung ein monozyklisches Phenyl-
keton ist.
- 30 6. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß
die phenolische Verbindung eine monozyklische Hydroxy-

R.B.Nelson-3

R 96 EP

säure wie Vanillinsäure, Syringinsäure oder p-Hydroxybenzosäure ist.

- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylierungsmittel ein Methyl- oder Äthylhalogenid ist.
- 10 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylierungsmittel ein Alkyl-ester mit einer Methyl- oder Äthylgruppe als Alkylrest und einer Sulfat- oder Sulfonatgruppe als Esterrest ist.
- 15 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylierungsmittel ein Trialkylphosphat ist.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkylierungsmittel ein Dialkylsulfit ist.